

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-98203

(43)公開日 平成5年(1993)4月20日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z	7415-4 J		
11/02	P T G	7415-4 J		
11/10	P T V	7415-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-260382

(22)出願日 平成3年(1991)10月8日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 山田 豊

埼玉県浦和市太田窪3-17-19

(72)発明者 田林 勲

埼玉県久喜市中央1-15-73

(72)発明者 井上 定広

千葉県千葉市神明町212-1

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 ジェットプリンター用マーキングインキ

(57)【要約】

【構成】 エポキシ価が0~0.2equiv/kgの変性エポキシ樹脂を含有するジェットプリンター用マーキングインキ。

【効果】 噴射安定性に優れている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 油性染料、樹脂、有機溶剤を含有するジェットプリンター用インキにおいて、エポキシ値が0.2equiv/kg以下の変性エポキシ樹脂を含有することを特徴とするジェットプリンター用マーキングインキ。

【請求項2】 エポキシ樹脂がビスフェノールAのエポキシエーテルであり、変性剤がビスフェノールAまたはクロム錯塩染料である請求項1記載のジェットプリンター用マーキングインキ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガラス、金属、プラスチック等の各種の被記録材に対して密着性の優れたジェットプリンター用マーキングインキに関し、更に詳しくは特に噴射安定性に優れたジェットプリンター用マーキングインキに関する。

## 【0002】

【従来の技術】ジェットプリンターによる印刷は、ノズルよりインキを噴射し被記録材に付着せしめる方式であり、該ノズルと被記録材が非接触状態にあるため、曲面や凹凸した不規則な形状を有する表面に対して、良好な印刷を行う事ができる。

【0003】このジェットプリンター用インキとして各種のものが提案されており、ガラス、金属、プラスチック等の各種の被記録材にジェットプリントするのに好適なインキとして、特開昭60-76574号公報には、アクリル酸またはメタクリル酸モノマーの含有量を限定したアクリル樹脂、シランカップリング剤、界面活性剤、導電性付与剤としてイオン化性塩類または塩基性染料、染料およびアルコールまたはケトンを含む主成分とする溶剤を含有するインキが、特開昭60-110770号公報には、アクリル酸モノマーに対するスチレンモノマーのモル比が1乃至4であるスチレン-アクリル酸共重合体、染料、蒸発遅延剤およびアルコール、ケトンより成る溶剤を含有するインキが、特開昭63-33514号公報には、エポキシフェノール系バインダー樹脂、染料およびアルコール、水、ケトン、アルキレングリコールより主として成る溶媒混合物を含有するインキが提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとしている課題】しかしながら、特開昭60-76574号および特開昭60-110770号公報に記載されたインキは、各種の被記録材に対する密着性が改善されてはいるものの不十分であり、また特開昭63-33514号公報に記載されたインキは、各種の被記録材に対して良好な密着性を有してはいるものの、エポキシフェノール系バインダー樹脂と染料との反応により、経時に粘度、比抵抗等の物性が変化し、噴射が不安定になるという問題を有している。

【0005】本発明が解決しようとしている課題は、ガラス、金属、プラスチック等の各種被記録材に対する密着性に優れ、かつ良好な噴射安定性を有するジェットプリンター用マーキングインキを提供する事にある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、エポキシ基と反応性のある水酸基、アミノ基、カルボキシル基等を有する化合物によりエポキシ樹脂を変性し、エポキシ値を0.2equiv/kg以下とした変性エポキシ樹脂を用いる事により、ガラス、金属、プラスチック等の各種被記録材に対する密着性に優れ、かつ良好な噴射安定性を有するジェットプリンター用マーキングインキが得られることを見出し、本発明に到達した。

【0007】本発明は、油性染料、樹脂、有機溶剤を含有するジェットプリンター用インキにおいて、エポキシ値が0.2equiv/kg以下の変性エポキシ樹脂を含有することを特徴とするジェットプリンター用マーキングインキに関するものである。

【0008】次に、本発明を詳細に説明する。本発明に使用するエポキシ樹脂としては各種のものが使用できるが、ビスフェノールのエポキシエーテル樹脂が好ましく、特にビスフェノールAのエポキシエーテル樹脂が好ましい。このようなエポキシ樹脂として具体的には、シェル化学(社)製のエピコート1001、1004、1007、チバガイギー(社)製のアルダイト6071、6084、6097、大日本インキ化学工業(社)製のエピクロン1050、4050、7050等挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0009】本発明に使用する変性剤としては、水酸基を有するアルコール類、グリコール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のフェノール類、カルボキシル基を有する酢酸、無水マレイン酸、ロシン、ダイマー酸、アミノ脂肪酸等の有機酸類、アミノ基を有するエタノールアミン、エチレンジアミン、塩基性染料、アミンで造塩した金属錯塩染料等の有機アミノ化合物等、各種の化合物が挙げられるがこれらに限定されるものではなく、エポキシ樹脂の優れた皮膜性能を低下させない変性剤を選定する事が重要である。

【0010】また、本発明においては、エポキシ樹脂と変性剤の組合わせが非常に重要であり、エポキシ樹脂の有する優れた皮膜性能、特に各種被記録材に対する優れた密着性を低下させないと共に、本発明に使用する有機溶剤に可溶な変性樹脂が得られる組合わせを選定しなければならない。このような組合わせの中で特に好ましい具体例として、ビスフェノールAのエポキシエーテル樹脂とビスフェノールA、ビスフェノールAのエポキシエーテル樹脂とクロム錯塩染料の組合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0011】本発明のジェットプリンター用マーキング

インキには、印字皮膜の耐摩耗性、耐水性等を高める目的で、変性エポキシ樹脂と相溶性の良好な他の溶剤可溶性樹脂を併用する事が可能である。併用する樹脂として、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、セルロース系樹脂、塩酢ビ系樹脂、石油系樹脂、ロジンエステル等が挙げられ、これらに限定されるものではないが、印字皮膜に優れた耐摩耗性を与える点から、特にアクリル樹脂の併用が好ましく、また同時に2種類以上組合わせて使用してもよい。

【0012】本発明に使用し得る油溶性染料には、モノアゾ系、ジスアゾ系、金属錯塩系、アントラキノン系、フタロシアニン系、トリアリルメタン系等、各種のものがあ、特に限定されるものではないが、インクジェットプリンター用マーキングインキがコンティニユアス方式と呼ばれるインクジェット方式に使用される場合、導電性付与剤として使用される各種のイオン化性塩類に替えて、金属錯塩染料を使用する事が好ましい。即ち、染料として金属錯塩染料を用いれば、本発明のジェットプリンター用インキに適度な電気伝導度を与える事ができ、安定した噴射が可能となり、しかも被記録剤に対して密着性を害する導電性付与剤を用いないですむ事と相まって、各種の被記録剤に対する密着性を一段と高める事が可能となる。この様な金属錯塩染料の好ましい具体例として、例えばC. I. ソルベントブラック22、23、27、29、34、43、123、C. I. ソルベントイエロー19、21、32、61、79、80、81、82、C. I. ソルベントレッド8、35、83、84、100、109、118、119、121、122、160、C. I. ソルベントブルー25、55、70等が挙げられる。但し、本発明に使用し得る金属錯塩染料はこれらに限定されるものではなく、同時に二種類以上組合わせて使用する事もできる。また、これらの金属錯塩染料の含有量は、インキに適度な電気伝導度を与える点から、1~15%の範囲が好ましい。

【0013】本発明に使用し得る溶剤としては、染料の溶解性、並びにインキ乾燥特性の良好ならしめるものとして、例えばメタノール、エタノール、プロパノール等の脂肪族アルコール類、ジメチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類、グリコール類、グリコールエーテル類、グリコールエステル類、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、アミド類、アミノアルコール類、モルホリン、ピリジン等の含窒素化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、二種類以上の組合わせ\*

C. I. ソルベントブラック43

合成例1の変性エポキシ樹脂

エステルガムHT

(荒川化学(株)製 水添ロジンのジエチレングリコールエステル)

メチルエチルケトン

メタノール

\*が可能であり、特に染料溶解性、インキの電気伝導度、およびインキ乾燥特性を高める溶剤として、メチルエチルケトン、或いはメタノールまたはエタノールを含有する溶剤が特に好ましい。

【0014】本発明のジェットプリンター用マーキングインキで印刷されたインキ皮膜の密着性、低温時の耐摩耗性を高めるために、当該インキにフタル酸エステル、セバシン酸エステル、ステアリン酸エステル、リン酸エステル、クエン酸エステル、アジピン酸エステル、マレイン酸エステル、トリメリット酸エステル等の可塑剤で、本発明に使用する樹脂と相溶性の良い化合物を添加する事が良く、特に好ましくはフタル酸エステル、セバシン酸エステルの中から選ばれる少なくとも一種の化合物で、本発明に使用する樹脂と相溶性の良い化合物を0.5~5重量%添加する事が良い。上記フタル酸エステルとして具体的には、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル等、上記セバシン酸エステルとしては、セバシン酸ジエチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0015】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。なお、以下の記述中の「部」は重量部を表す。

【0016】合成例1

ロートプレックスで2mm角に粉碎したエピコート1004(シェル化学(株)製 ビスフェノールAエポキシエーテル樹脂 エポキシ価1~1.2equiv/kg)50重量部にC. I. ソルベントブラック27(クロム錯塩染料)を50重量部加え、ヘンシェルミキサーで混合後、加圧ニーダーにより110℃で15分間混練して、エポキシ価が0.14equiv/kgのC. I. ソルベントブラック27変性エポキシ樹脂を得た。

【0017】合成例2

ロートプレックスで2mm角に粉碎したエピコート1001(シェル化学(株)製 ビスフェノールAエポキシエーテル樹脂 エポキシ価2~2.3equiv/kg)65重量部にC. I. ソルベントブラック27を35重量部加え、ヘンシェルミキサーで混合後、二軸押し出し機で加熱混練(シリンダー温度 90℃、100℃、110℃、110℃)して、エポキシ価0.16equiv/kgのC. I. ソルベントブラック27変性エポキシ樹脂を得た。

【0018】実施例1

1. 0部

18. 0部

5. 0部

40. 0部

36. 0部

【0019】上記配合物を十分に攪はん、溶解した後、※50※この溶液を0.5μmメンブランフィルターを用いてろ過

5

6

する事によってジェットプリンター用マーキングインキ \* 【0020】実施例2  
を得た。

C. I. ソルベントブラック27	1. 0部
合成例2の変性エポキシ樹脂	20. 0部
ダイヤナールBR-113	5. 0部
(三菱レーヨン(株) 製 アクリル樹脂)	
セバシン酸ジブチル	2. 0部
メチルエチルケトン	47. 0部
メタノール	15. 0部
エタノール	10. 0部

上記配合物を十分に攪はん、溶解した後、この溶液を ※ってジェットプリンター用マーキングインキを得た。

0. 5μmメンブランフィルターを用いてろ過する事によ※ 【0021】実施例3

C. I. ソルベントブラック27	8. 0部
XJ-6007	16. 0部
(日本チバガイギー(株) 製 ビスフェノールA変性ビスフェノールAエポキシ エーテル樹脂 エポキシ価0. 1equiv/kg以下)	
セバシン酸ジブチル	2. 4部
メチルエチルケトン	73. 6部

【0022】上記配合物を十分に攪はん、溶解した後、★を得た。

この溶液を0. 5μmメンブランフィルターを用いてろ過 20 【0023】実施例4

する事によってジェットプリンター用マーキングインキ★

C. I. ソルベントブラック29	2. 0部
C. I. ソルベントブラック43	7. 0部
LS-105	10. 0部
(日本チバガイギー(株) 製 ビスフェノールA変性ビスフェノールAエポキシ エーテル樹脂 エポキシ価0. 1equiv/kg以下)	
BR-113	8. 0部
フタル酸ジブチル	3. 0部
メチルエチルケトン	55. 0部
エタノール	15. 0部

【0024】上記配合物を十分に攪はん、溶解した後、☆を得た。

この溶液を0. 5μmメンブランフィルターを用いてろ過 【0025】実施例5

する事によってジェットプリンター用マーキングインキ☆

C. I. ソルベントブラック27	7. 0部
XJ-6007	7. 0部
BR-113	5. 0部
KR-216	3. 0部
(信越シリコーン(株) 製 シリコーン樹脂)	
セバシン酸ジブチル	2. 0部
メチルエチルケトン	64. 0部
メタノール	12. 0部

【0026】上記配合物を十分に攪はん、溶解した後、◆を得た。

この溶液を0. 5μmメンブランフィルターを用いてろ過 【0027】実施例6

する事によってジェットプリンター用マーキングインキ◆

C. I. ソルベントレッド122	10. 0部
XJ-6007	10. 0部
BR-113	5. 0部
フタル酸ジブチル	2. 0部
メチルエチルケトン	58. 0部
メタノール	15. 0部

【0028】上記配合物を十分に攪はん、溶解した後、この溶液を0.5 $\mu$ mメンブランフィルターを用いてろ過する事によってジェットプリンター用マーキングインキを得た。

【0029】実施例1～6のインキを用い、(株)日立製作所製コンティニュアスインクジェットプリンター「IJプリンター」を用いて、ガラス板、プラスチック板(アクリル樹脂、ナイロン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂)、金属板(アルミニウム、ステンレス、ブリキ)に印刷を行った。この結果、ガラス ア 30  
クリル樹脂、ナイロン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アルミニウム、ステンレス、およびブリ\*

C. I. ソルベントブラック27  
エピコート1004  
セバシン酸ジブチル  
メチルエチルケトン

【0033】実施例3のインキ組成物中のビスフェノールA変性ビスフェノールAエポキシエーテル樹脂XJ-6007の代わりに、ビスフェノールAエポキシエーテル樹脂エピコート1004を用いた上記配合物を十分に 20  
攪はん、溶解した後、この溶液を0.5 $\mu$ mメンブランフィルターを用いてろ過する事によってジェットプリンター用マーキングインキを得た。

【0034】このインキを用い、実施例1と同様にしてガラス板、プラスチック板(アクリル樹脂、ナイロン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂)、金属板(アルミニウム、ステンレス、ブリキ)に印刷を行った。この結果、ガラス アクリル樹脂、ナイロン樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アルミニウ 30  
ム、ステンレス、およびブリキに対して鮮明な印刷画像が得られ、噴射安定性も良好であった。

※

\*キに対して鮮明な印刷画像が得られ、噴射安定性も良好であった。

【0030】次に、上記被印刷物に印刷された各々の印刷画像に「セロテープ」(ニチバン(株)製セロファン粘着テープ)を貼り、次いで「セロテープ」を剥離する事による印刷画像の密着性を評価したところ十分に判読可能であり、良好な密着性を有していた。

【0031】更に、室温で一か月放置した実施例1～6のインキを用いて印刷を行った結果、一か月放置後も初期と同様良好な噴射安定性を有していた。

【0032】比較例1

8.0部  
16.0部  
2.4部  
73.6部

※【0035】次に、上記被印刷物に印刷された各々の印刷画像に「セロテープ」(ニチバン(株)製セロファン粘着テープ)を貼り、次いで「セロテープ」を剥離する事による印刷画像の密着性を評価したところ十分に判読可能であり、良好な密着性を有していた。

【0036】しかしながら、実施例3と同様に室温で一か月放置したインキを用いて印刷を行った結果、噴射が不安定となり、印刷画像に乱れを生じた。また、実施例3と比較例1のインキの初期および室温一か月後の粘度、比抵抗を測定した結果、表1に示す通り、実施例3のインキの粘度、比抵抗に変化が見られないのに対して、比較例1のインキでは粘度、比抵抗の増加が見られた。

【0037】

※ 【表1】

	初期		室温一か月後	
	粘度(20℃)		粘度(20℃)	比抵抗(20℃)
実施例3	3.7cP	1200 $\Omega$ cm	3.7cP	1200 $\Omega$ cm
比較例1	2.6cP	1180 $\Omega$ cm	4.4cP	1540 $\Omega$ cm

【0038】

【発明の効果】本発明によれば、油性染料、樹脂、有機溶剤を含有するジェットプリンター用インキにおいて、エポキシ価が0.2equiv/kg以下の変性エポ\*

★キシ樹脂を使用する事により、ガラス、金属、プラスチック等の被記録材料に対する密着性に優れ、かつ良好な噴射安定性を有するインキを得る事ができる。